

MgO ドープオキシアパタイト型ランタン シ リケートの高配向性焼結体のイオン伝導異方 性

志村, 祐紀 / SHIMURA, Yuki

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工
学研究科編

(巻 / Volume)

58

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2017-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00014144>

MgO ドープオキシアパタイト型ランタン シリケートの高配向性焼結体のイオン伝導異方性

FABRICATION OF THE DENSE CERAMICS AND THEIR ANISOTROPIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE TEXTURED MgO-DOPED LANTHANUM SILICATE OXYAPATITE

志村祐紀

Yuki SHIMURA

指導教員 明石孝也

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Crystalline-oriented ceramics of MgO-doped lanthanum silicate oxyapatite (LSO) were fabricated by colloidal processing in strong magnetic field. The degree of crystal orientation was confirmed to be depending on the direction of the magnetic field. From the XRD patterns, easy magnetization directions of the MgO-doped LSO were revealed to be *a*, *b*-axes which were different from the case of non-doped-LSO. The highest total conductivity of the MgO-doped LSO was observed by the *c*-axis oriented sample.

Key Words: solid state reaction, electrolyte, oxide-ion conductivity, crystal orientation

1. 緒言

固体酸化燃料電池 (SOFC) の長寿命化のため、1000 °C 付近である作動温度の低温下が試みられている。オキシアパタイト型ランタンシリケート (LSO) は、一般的な固体電解質であるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) よりも、中低温域において高い酸化物イオン伝導を示す^[1]ことから、SOFC の新規電解質として期待される。

LSO の酸化物イオン伝導度を向上させる方法として、主に二つの方法が挙げられる。一つ目は LSO へのレアアースやアルカリ土類等のドーピングである。特に MgO ドープが有効と報告^[2]されている。さらに、1500 °C における LaO_{1.5}-SiO₂-MgO の擬三元系状態図^[3]や、ドーピングした MgO が La サイト及び Si サイトの両方に置換されることも報告^[4]されている。二つ目は結晶配向である。LSO は結晶の *c* 軸方向に高い酸化物イオン伝導度を示すことが知られており、*c* 軸配向多結晶体を作製することでイオン伝導特性を向上させることができる。しかし、MgO ドープ LSO 配向体作製の報告は無く、そのイオン伝導特性は不明である。

本研究では MgO ドープ LSO の配向焼結体を作製し、酸化物イオン伝導度の異方性の評価及び特性向上を試みた。

2. 実験方法

(1) MgO ドープ LSO 合成及びスラリー調製

表 1 に示す組成となるよう、La(OH)₃, SiO₂, MgO の各粉末を秤量し、プラスチックボトルを用いて湿式ボールミ

表 1 各成分のモル比 (%)

組成名	LaO _{1.5}	SiO ₂	MgO
A	58.40	34.60	7.000
B	62.50	35.62	1.880

ル混合(エタノール, YTZ ボール 5mm φ)した。混合粉末を吸引濾過・乾燥後、1400 °C(1500 °C, 1600 °C), 10h, 大気中で熱処理し、単相試料を合成した。か焼粉末は遊星ボールミル粉碎(蒸留水, 分散剤, YTZ ボール 1mm φ)により粒径調整を行うと共に、固相濃度 5vol% のスラリーを調製した。

(2) 磁場中スリップキャスト

多孔質アルミナプレート上に円筒形の型枠を設置し、そこへスラリーを流し込み、スリップキャストにより成型体を得た。スリップキャストは強度 12T の磁場中で行った。また、磁場印加方法は粒子の沈降方向に対して平行方向・垂直方向の静磁場、及び垂直方向の回転磁場を用いた。

(3) 配向焼結体作製

得られた成型体を 392MPa で冷間等方圧加圧し、分散剤除去の為、800 °C, 5h, 大気中で熱処理した。その後、1600 °C, 10h, 大気中で熱処理により、配向焼結体を作製した。

(4) 評価

焼結体表面の X 線回折 (XRD) 測定を行い、生成相の同定及び結晶配向度を評価した。

焼結体へ Pt 電極を塗布して 1000 °C, 30min, 大気中で焼き付けた。作製した試料片について交流インピーダンス法による全電気伝導度測定を行った。また、B 組成では

酸素分圧を変化させて測定を行い、全電気伝導度の酸素分圧依存性を評価した。

3. 実験結果

(1) 配向焼結体 XRD パターン

図1に、A組成焼結体表面のXRDパターンを示す。(4)と比較し、(1)では $h00$ 回折ピークが、(2)では $00l$ 回折ピークが相対的に高いことから、この物質では磁化容易軸が $a(=b)$ 軸であることが明らかとなった。異種元素をドーブしないLSOでは、磁化容易軸が c 軸であることが報告されており、MgOのドーブにより磁化容易軸の変化が確認された。回転磁場を用いた(3)では c 軸配向性が向上し、ロットゲーリングファクター $f_L=0.68$ の高配向焼結体が得られた。

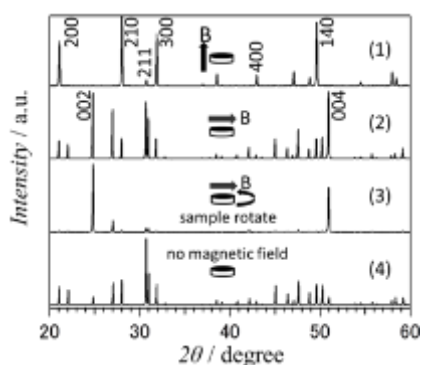


図1 A組成 焼結体表面 XRD パターン
(1) 垂直静磁場印加 (2) 水平静磁場印加
(3) 水平回転磁場印加 (4) 無磁場

(2) 配向焼結体の全電気伝導度

図2に組成A各焼結体の全電気伝導度のアレニウスプロット及びプロットに対する最小二乗近似直線を示す。全電気伝導度の値は高い方から、 c 軸配向体、無配向体、 a 軸配向体の順であった。この結果から、MgOドーブLSOでは、LSOと同様に結晶の c 軸方向に高い酸化物イオン伝導度を示すことが明らかとなった。

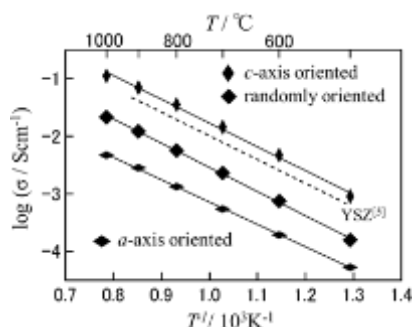


図2 A組成焼結体 (1600 °C焼結) アレニウスプロット

図3に組成B配向焼結体の全電気伝導度のアレニウスプロット及びプロットに対する最小二乗近似直線を示す。A組成とB組成の無配向体において伝導度の値が大きく異なることから、特定の組成では伝導特性が大きく向上することが確認された。B組成は本実験において無配向体

で最も高い伝導度を示した組成である。B組成 c 軸配向焼結体の伝導度は、無配向体と比較して高い値を示した。また、長時間粉砕したスラリーを用いて作製した試料では伝導度の値がわずかに向上した。

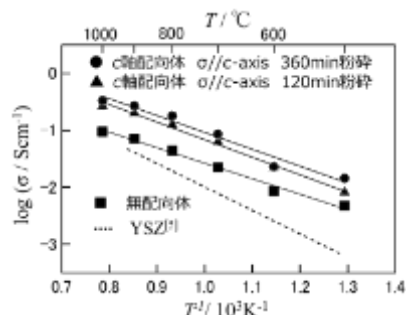


図3 B組成焼結体 (1600 °C焼結) アレニウスプロット

(3) 全電気伝導度の酸素分圧依存性

図4にB組成 c 軸配向焼結体における全電気伝導度の酸素分圧依存性を示す。700 °C~900 °Cでは、全電気伝導度の値は酸素分圧に依存しなかった。よって、酸化物イオン伝導が支配的であることが確認された。

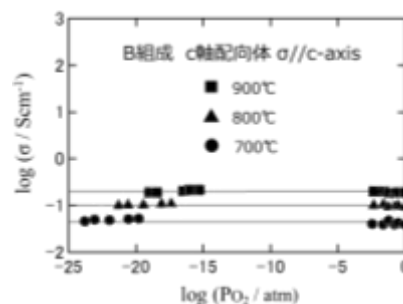


図4 B組成焼結体 全電気伝導度の酸素分圧依存性

4. 結言

強磁場中でのスリップキャスト成型によりMgOドーブLSO配向体を作製した。磁化容易軸は a 軸であり、全電気伝導度は結晶の c 軸方向に異方性を持つことを確認した。無配向体において高い伝導度を示す組成を配向することにより、高い伝導特性を有する試料が得られた。全電気伝導度は酸素分圧に依存しておらず、酸化物イオン伝導が支配的であることが確認された。

5. 参考文献

- [1] S. Nakayama et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 1413-1418.
- [2] H. Yoshioka, *Chem. Lett.*, 33 (2004) 392-393.
- [3] K. Kobayashi et al., *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 13 (2012) (045006 (12 pp.)).
- [4] K. Kobayashi et al., *Solid State Ionics*, 258 (2014) 24-29.
- [5] H. Arikawa et al., *Solid State Ionics*, 136-137 (2000) 31-37.